

**Snižování emisí rtuti ze
spalování fosilních paliv**

*Reducing of mercury emissions from fossil fuel
combustion*

Ing. Zuzana Vávrová

2020

Anotace

VÁVROVÁ, Zuzana. *Snižování emisí rtuti ze spalování fosilních paliv*. Katedra Energetiky, Fakulta strojní, VŠB-TU Ostrava. Školitel: doc. Dr. Ing. Bohumír Čech.

Předkládaná disertační práce se zabývá snižováním emisí rtuti ze spalování fosilních paliv v podmínkách velkých spalovacích zařízení. V první části práce byla pozornost věnována vlivu rtuti na lidské zdraví a životní prostředí, legislativě, měření emisí rtuti a možnostem snižování emisí rtuti ze spalin vzniklých při spalování uhlí ve velkých spalovacích zařízeních. Na základě těchto informací bylo vybráno velké spalovací zařízení s klasickou konfigurací (kotel, elektrostatický odlučovač, mokré odsíření spalin) spalující hnědé uhlí. Zde byla sestavena bilance rtuti, která zmapovala současný stav vybraného zařízení, a která určila dvě potenciální možnosti vedoucí ke splnění emisních limitů. V obou případech se jednalo o intenzifikaci zachytu rtuti, a to buď v elektrostatickém odlučovači a/nebo v mokré metodě odsíření.

V teoretické části byly obě možnosti podrobně rozebrány a provedeny analýzy odebraných vzorků z jednotlivých zařízení. Pro další postup bylo vybráno mokré odsíření spalin, kde je schopnost intenzifikace zachytu rtuti největší. Detailně je pak v teoretické části popsán proces adsorpce, který je stěžejní při zachytu rtuti v mokré odsíření, a to s využitím Langmuirova modelu adsorpce na povrchu sorbentu v kapalině. Pro tento případ byl navržen a proveden experiment s kapalinou ze sádrovcové suspenze a s popílkem (sorbentem).

Poznatky získané z experimentální části potvrdili perspektivu intenzifikace zachytu rtuti v mokré metodě odsíření. Ve výsledcích je navrženo možné řešení, jak pro daný případ dosáhnout zachytu rtuti, a to i s ohledem na výsledný finální produkt energosádrovec, který je cennou surovinou.

Annotation

VÁVROVÁ, Zuzana. *Reducing of mercury emissions from fossil fuel combustion*. Department of Power engineering, Faculty of Mechanical Engineering, VŠB-TU Ostrava. Tutor: doc. Dr. Ing. Bohumír Čech.

The presented dissertation deals with the reduction of mercury emissions from the fossil fuel combustion in large combustion plants. In the first part, attention was paid to the impact of mercury on human health and the environment, legislation, measurement of mercury emissions and the possibility of reducing mercury emissions from coal combustion in large combustion plants. Based on this information, a large combustion plant with a classic configuration (boiler, electrostatic precipitator, wet flue gas desulphurisation) was selected. A mercury balance was done, which mapped the current state of the selected facility and which identified two potential options for meeting the emission limits. In both cases, there was an intensification of mercury capture, either in an electrostatic precipitator and/or in a wet flue gas desulphurisation.

In the theoretical part, both possibilities were analyzed in detail and analyzes of samples taken from individual devices were performed. Wet flue gas desulphurisation was chosen for the next procedure, where the ability to intensify the mercury capture is greatest. The theoretical part describes in detail the process of adsorption, which is crucial for the capture of mercury in wet desulfurization, using the Langmuir model of adsorption on the surface of the sorbent in the liquid. For this case, an experiment was designed and performed with a gypsum slurry and fly ash (sorbent).

The findings obtained from the experimental part confirm the perspective of intensification of mercury capture in the wet desulphurisation method. The results suggest a possible solution to achieve mercury capture for a given case, due to the final product energy gypsum, which is a valuable material.

Obsah

1	ÚVOD.....	5
2	PŘEHLED DOSAVADNÍCH POZNATKŮ	6
2.1	LEGISLATIVA.....	7
2.2	RTUŤ V UHLÍ	8
2.3	RTUŤ VE SPALINÁCH.....	9
2.4	METODY A TECHNOLOGIE PRO ELIMINACI Hg DLE BAT	10
3	BILANCE ELEKTRÁRENSKÉHO BLOKU.....	12
3.1	VYHODNOCENÍ BILANCE	14
4	TEORETICKÁ ČÁST	15
4.1	ANALÝZA SÁDROVCOVÉ SUSPENZE	15
4.2	LANGMUIRŮV MODEL ADSORPCE Hg NA POVRCHU POPÍLKU V KAPALINĚ	16
5	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	17
6	VÝSLEDKY A DISKUZE	20
7	ZÁVĚR	22
7.1	PŘÍNOS PRO VĚDNÍ OBOR A PRO PRAXI.....	22
7.2	DOPORUČENÍ PRO DALŠÍ VÝZKUM.....	23

1 Úvod

Rtuť je člověkem známa a využívána po staletí, ať už se jednalo o alchymistické, technické, lékařské či umělecké účely. Rtuť však také patří mezi velmi toxické těžké kovy a jejím působením dochází k poruše bílkoviny v buňkách živých organismů, do kterých se dostává především vdechováním nebo přes pokožku.

Mezi nejvýznamnější zdroje emisí rtuti se řadí spalování tuhých fosilních paliv (uhlí). Emise rtuti se mohou dostávat na velké vzdálenosti od svého zdroje a ovlivnit tak všechny obyvatele planety. Snižování emisí rtuti je proto aktuální a celosvětově řešenou problematikou. K omezení šíření a vypouštění emisí rtuti do životního prostředí jsou vydávány právní předpisy, které stanovují množství vypouštěných emisí rtuti.

Emisní limity rtuti pro velká spalovací zařízení platné pro členské státy EU, tedy i Českou republiku, jsou stanoveny v rozhodnutí Komise EU 2017/1442, které vejde v platnost od srpna roku 2021. Tyto emisní limity vycházejí ze závěrů dokumentu o nejlepších dostupných technikách (BAT – z angl. Best Available Techniques) pro velká spalovací zařízení. Všechna velká spalovací zařízení tak budou muset zavést opatření, která povedou ke splnění požadovaných emisních limitů rtuti. V dokumentu o nejlepších dostupných technikách jsou navrženy možnosti a technologie vedoucí ke snížení emisí rtuti. Nicméně pro každé velké spalovací zařízení bude aplikovatelnost těchto opatření jiná a závislá na mnoha faktorech, a to od spalovaného uhlí, přes charakteristiku spalovacího procesu až po použité metody k čištění spalin.

Předmětem práce je výzkum v oblasti snižování emisí rtuti v podmínkách České republiky. Zde je vybráno velké spalovací zařízení s klasickou konfigurací o jmenovitém tepelném příkonu vyšším než 300 MW_t. V tomto zařízení je spalováno hnědé uhlí o známém složení. Pro sledované spalovací zařízení byla v disertační práci stanovena bilance rtuti, která určila možná místa k vytvoření teoretického opatření ke snížení emisí rtuti.

Cílem předkládané disertační práce je především rozšířit znalosti týkající se snižování emisí rtuti v podmínkách velkých spalovacích zařízení, které spalují uhlí. Tyto informace jsou v dnešní době velice aktuální a žádané, a to především ze stran provozovatelů energetických zařízení.

Zároveň je cílem najít možnosti, které povedou ke snížení emisí rtuti ve velkých spalovacích zařízeních. Současně by měla být splněna podmínka technické řešitelnosti.

2 Přehled dosavadních poznatků

Rtuť je chemický prvek, který se přirozeně v různých formách vyskytuje všude kolem nás. [1] Rtuť byla používána v mnoha technologiích a oblastech. V současné době se rtuť využívá např. v chlor-alkalickém průmyslu, při produkci vinylchloridu aj. [3] [4]

Rtuť se často vyskytuje ve formě sloučenin nebo ve formě anorganických solí. Obecně se o všech těchto sloučeninách bavíme jako o oxidované formě rtuti a označujeme ji Hg^+ nebo Hg^{2+} dle mocenství kationtu rtuti. [1] Rtuť se rovněž nachází jako nečistota v mnoha přírodních materiálech, jako jsou rudy neželezných kovů a především jako součást fosilních paliv, zejména uhlí. [3]

Formy rtuti v atmosféře

Rtuť se v atmosféře vyskytuje ve třech formách. Jedná se o plynnou elementární formu rtuti s označením Hg^0 , plynnou oxidovanou formu rtuti v podobě sloučenin označovanou jako Hg^{2+} a zároveň se zde nachází adsorbovaná rtuť na částicích, která je označována jako Hg_p . [2][6] Nejvíce je v zemské atmosféře zastoupena elementární forma rtuti, která je specifická svou nízkou reaktivitou a dobou setrvání, která se pohybuje v rozmezí od 6 do 18 měsíců. Za tuto dlouhou dobu je rtuť transportována na velké vzdálenosti od zdroje svého vzniku. [2] [7]

Oxidovaná forma rtuti je oproti elementární formě významně reaktivní. Současné jsou některé oxidované formy rtuti rozpustné ve vodě. V atmosféře zůstává oxidovaná forma rtuti mnohem kratší dobu, a to v řádu dní, maximálně týdnů. [6][7]

Rtuť vázaná na jemnozrnné částice je nejméně zastoupenou formou rtuti v atmosféře. Depozice této formy rtuti je zpravidla blízko zdroje znečištění. [2]

Vliv rtuti na zdraví člověka

Problém nastává v momentě, kdy se rtuť dostane ve větším množství do lidského organismu, stává se tak pro daného jedince velice nebezpečnou a toxickou. Zdravotní riziko se zvyšuje v případech, kdy se jedná o dlouhodobé zvýšené vystavení lidského organismu rtuti. [1] Toxicita rtuti závisí na chemické formě rtuti, množství rtuti, způsobu jakým je živý organismus vystaven rtuti a odolnosti jedince. Rtuť se může do lidského organismu dostat přes dýchací soustavu inhalacími par rtuti, zažívacím ústrojím nebo vstřebáním přes pokožku. [1] Velmi nebezpečnou sloučeninu rtuti je metylrtuť ($(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$). Velká část populace je vystavena působení metylrtuti především kvůli konzumaci ryb, mořských plodů a mořských živočichů. [3]

Odstrašujícím příkladem dlouhodobého vystavení lidského organismu rtuti a následků s tím spojených se stal v japonském zálivu Minamata, v padesátých letech dvacátého století. V té době zde docházelo k nevysvětlitelným poškozením centrální nervové soustavy u místních obyvatel a zvířat. [5]

Ve většině případů docházelo ke zhoršování příznaků, následovaly těžké křeče, kóma a v mnoha případech i smrt. [5]

Zdroje emisí rtuti

Emise rtuti jsou výsledkem lidské (antropogenní) činnosti a přírodních procesů. Mezi hlavní antropogenní zdroje emisí rtuti patří zařízení spalující uhlí a různé odpady, které jsou určeny především pro výrobu elektrické energie a tepla. Uhlí samotné neobsahuje velké množství rtuti, jedná se o stopová množství, avšak v kombinaci s množstvím spalovaného paliva a vzniklých spalín, ve kterých je rtuť emitována do ovzduší, to řadí spalování uhlí k významným zdrojům atmosférických emisí rtuti. Většina emisí rtuti pochází na základě dat z roku 2015 z Asie 49%, následuje Jižní Amerika 18% a Subsaharská Afrika 16 %. Evropská Unie pak vypouští 3,5% z celkových emisí rtuti vypouštěných do ovzduší.[4]

2.1 Legislativa

Pro velká spalovací zařízení spalující uhlí bylo vydáno rozhodnutí Komise (EU) 2017/1442 ze dne 31. července 2017, kterým se stanovují tzv. „závěry o nejlepších dostupných technikách (BAT)“ podle směrnice Evropského parlamentu a Rady 2010/75/EU pro velká spalovací zařízení. [13] Budoucí emisní limity rtuti pro velká spalovací zařízení spalující uhlí a monitoring emisí rtuti pro všechny členské státy Evropské unie jsou uvedeny v následující Tabulce č. 1.

Celkový jmenovitý tepelný příkon spalovacího zařízení [MW _t]	Emise Hg [μg/Nm ³]		Hodnocené období	Monitoring
	Nové zařízení	Stávající zařízení ⁽¹⁾		
černé uhlí				
< 300	1 – 3	1 – 9	průměr ze vzorků získaných během 1 roku	4x ročně
> 300	1 – 2	1 - 4	roční průměr	kontinuálně
hnědé uhlí				
< 300	1 – 5	1 - 10	průměr vzorků získaných během 1 roku	4 x ročně
> 300	1 – 4	1 - 7	roční průměr	kontinuálně

⁽¹⁾ Dolní hranice rozsahu lze dosáhnout pomocí specifických technik ke snížení emisí rtuti.

Tabulka č. 1 Emisní limity rtuti pro velká spalovací zařízení dle BAT [13]

2.2 Rtut' v uhlí

Obsah rtuti v uhlí se po celém světě různí a ovlivňují jej faktory jako je místo těžby a období, ve kterém uhlí vznikalo. [9]

Zjištěné koncentrace rtuti v jednotlivých zemích jsou uvedeny v Tabulce č. 2. [9][12]

Země	Rozsah	Průměrná hodnota Hg	Počet vzorků	Zdroj
	[mg/kg _{suš}]	[mg/kg _{suš}]	-	-
Čína	0,003-10,5	0,20 ^{a)}	1413	[9]
Čína	0,01-0,5	0,1 ^{a)}	1458	[9]
Čína	0-0,45	0,20 ^{a)}	1793	[9]
Indie	0,11-0,8	N/A	N/A	[9]
Rusko	0,02-0,9	N/A	N/A	[9]
USA	0-10	0,17 ^{a)}	7649	[9]
Jižní Afrika	0,14-0,3	0,20 ^{a)}	17	[9]
Indonésie	0,02-0,19	0,10 ^{a)}	8	[9]
Polsko	0,02 ^(b) -0,07 ^(c)	0,05 ^{d)}	312	[9]
Austrálie	0,01-0,14	0,06 ^{a)}	N/A	[9]
Česká republika	0,11-0,57	0,26 ^{a)}	38	[12]

^{a)} aritmetický průměr

^{b)} nižší hodnota kvartilů v histogramu

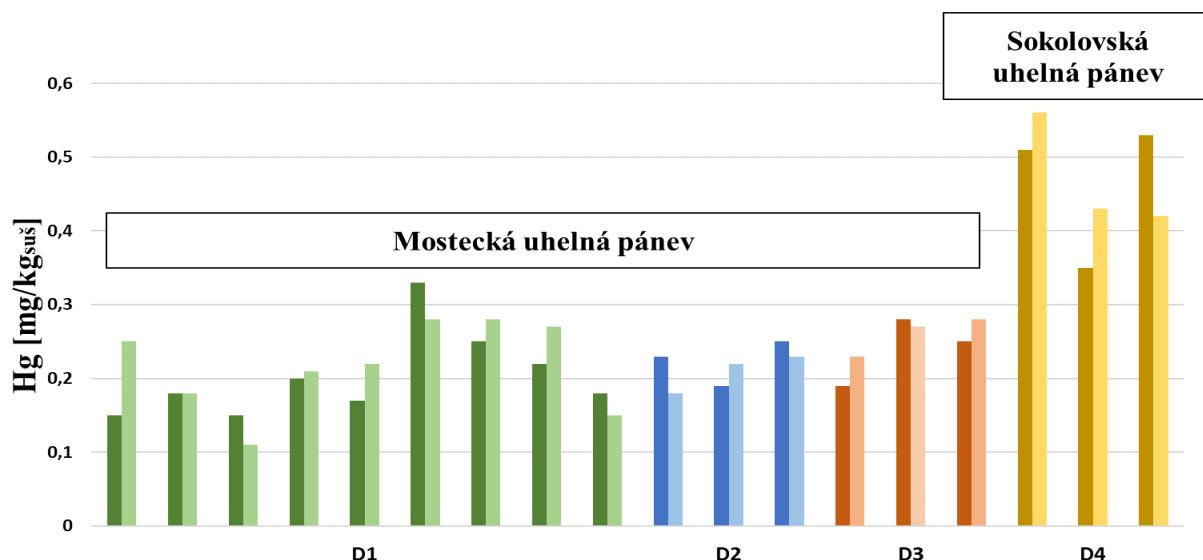
^{c)} horní hodnota kvartilů v histogramu

^{d)} průměrná hodnota v histogramu

Tabulka č. 2 Koncentrace rtuti v uhlí z jednotlivých zemí [9][12]

Koncentrace rtuti ve spalovaném uhlí v České republice se pohybuje, dle dostupných výsledků, v rozsahu od 0,11 mg/kg_{suš} až po 0,57 mg/kg_{suš}, což patří oproti jiným zemím k vyšším hodnotám.

Dominantní zdroje hnědého uhlí v České republice pocházejí z Mostecké uhelné pánve (dříve Severočeské hnědouhelné pánve) a Sokolovské uhelné pánve. Zde byly v letech 2014 a 2015 z jednotlivých dolů D1 až D4 odebrány vzorky uhlí a stanoveny koncentrace Hg. Výsledky jsou znázorněny v Grafu č. 1, kdy v prvním sloupci jsou hodnoty z roku 2014 a v druhém z roku 2015. [12]



Graf č. 1 Koncentrace rtuti ve vzorcích uhlí z jednotlivých dolů D1-D4 z dané uhelné pánve [12]

Průměrná hodnota koncentrace z jednotlivých uhelných pánví se pohybuje od 0,22 mg/kg_{suš} do 0,47 mg/kg_{suš}.

2.3 Rtuť ve spalínách

Ve spalínách vzniklých spalováním uhlí se vyskytují tři formy rtuti. Jedná se o:

- Elementární (atomární) formu rtuti – Hg^0
- Oxidovanou formu rtuti – Hg^{2+}
- Rtuť vázanou na jemnozrnné částice – Hg_p

Rtuť a její sloučeniny jsou termicky nestabilní. Za vysokých teplot, nad teplotami přibližně 630°C, které jsou běžné ve spalovacích komorách kotlů, přechází veškerá rtuť z uhlí do spalín ve své plynné elementární formě Hg^0 . [6][9] Průchodem spalín přes teplosměnné plochy kotle, se začínají spaliny ochlazovat. Vlivem změny teploty a složení spalín začíná část Hg^0 reagovat (oxidovat) s přítomnými složkami spalín a vzniká oxidovaná forma rtuti Hg^{2+} . Oxidace elementární formy rtuti probíhá především s halogeny, zejména pak kyselinou chlorovodíkovou (HCl), za vzniku HgCl_2 . [9][10]

Oxidace elementární formy rtuti může probíhat i s jinými plynnými složkami přítomnými ve spalínách. Obecně označujeme všechny tyto plynné sloučeniny vzniklé oxidací se rtutí jako oxidovanou formu rtuti Hg^{2+} . [6][10]

Část oxidované formy rtuti Hg^{2+} je adsorbována na částice popílku, které jsou přítomny ve spalínách. Proto se pro odlišení zavedla další forma rtuti, která je vázaná na částice popílku a označujeme ji Hg_p . [6]

Bylo prokázáno, že každá forma rtuti má své specifické vlastnosti, které mohou přispět k jejich možnému zachytu. Zatímco rtuť vázanou na jemnozrnné částice Hg_p lze zachytit společně s popílkem v některých odprašovacích zařízeních (zejména látkové filtry a částečně elektrofiltry), elementární

a některá oxidovaná forma rtuti jsou v plynné podobě a odprašovacími zařízeními prochází, aniž by došlo k zachytu. [6][8]

Většina sloučenin oxidované formy rtuti je oproti elementární formě rtuti rozpustná ve vodě. Díky této vlastnosti lze předpokládat, že její část může být odstraněna v mokřím nebo polosuchém odsiřovacím zařízení, kde se využívá vodní suspenze jemně mletého vápence pro odsiřování spalin. [6]

Porozumění mechanismům přeměn a vlastností jednotlivých forem rtuti, které probíhají při procesu spalování uhlí je velice důležitým krokem pro správný výběr nebo vyvinutí metody a/nebo technologie k zachytu emisí rtuti ve velkých spalovacích zařízeních. Každé velké spalovací zařízení je samo o sobě specifické, liší se volbou spalovacího procesu, čištěním spalin a druhem spalovaného uhlí.

2.4 Metody a technologie pro eliminaci Hg dle BAT

Metody a technologie doporučené pro eliminaci emisí rtuti ze spalin vzniklých ve velkých spalovacích zařízeních vycházejí z tzv. nejlepších dostupných technik (BAT – z anglického Best Available Techniques). Tyto nejlepší dostupné techniky se začaly propisovat i do legislativních dokumentů.

Existuje několik technik, které jsou potenciálně schopny zachytu emisí rtuti ze spalin. Tyto technologie můžeme obecně rozdělit do dvou kategorií [11]:

- **Nespecifické technologie** - technologie, které jsou běžně v podmínkách velkých spalovacích zařízení (odprašování, odsíření, denitrifikace), které jsou běžně používány pro redukci jiných znečišťujících látek a jejich vedlejší benefit je i redukce emisí rtuti.
- **Specifické technologie** - technologie, které jsou vyvinuty pouze za účelem zachytu emisí rtuti ze spalin

V Tabulce č. 3 jsou uvedeny nespecifické používané technologie ke snížení emisí znečišťujících látek, které mají za vedlejší přínos také snížení emisí Hg a zároveň jsou zde uvedeny i specifické technologie určené k zachytu emisí rtuti. [11]

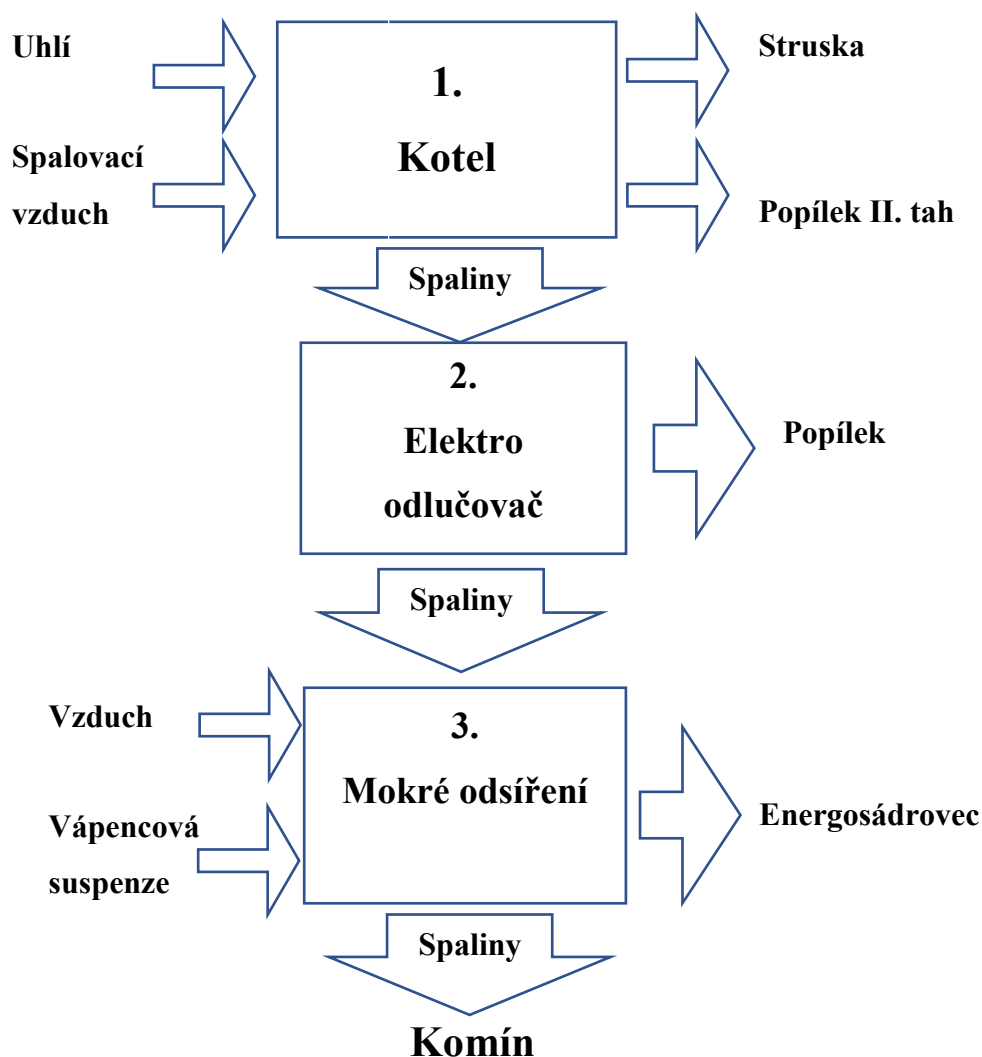
Technologie	Popis
Nespecifické technologie primárně používané ke snížení jiných znečišťujících látek.	
Elektro odlučovač (EO)	Vyšší účinnosti odstraňování Hg (Hg_p) je dosahována při teplotách spalin pod 130°C.
Látkový filtr (LF)	
Suchá nebo polosuchá metoda odsíření spalin (FGD)	
Mokrý metoda odsíření spalin (WFGD)	
Selektivní katalytická redukce (SCR)	Používá se pouze v kombinaci s jinými technikami s cílem zvýšit oxidaci rtuti před zachycením v odsiřovacím zařízení.
Specifické technologie ke snížení emisí rtuti	
Injektáž sorbentu (např. aktivní uhlí)	Obecně se používá v kombinaci s EO nebo LF. Použití této metody může vyžadovat následující čištění kvůli oddělení uhlíkové frakce obsahující Hg před opakovaným použitím popílku.
Halogenové přísady	Přidávání do paliva nebo vstřikování do ohniště v případě, kdy je nízký obsah halogenů v palivu.

Tabulka č. 3 Nespecifické a specifické technologie ke snížení emisí Hg dle BAT [11]

3 Bilance elektrárenského bloku

Sestavení bilance hotového toku rtuti ve spalínovém traktu elektrárenského bloku je důležité pro získání znalosti o množství vypouštěné rtuti do ovzduší a množství zachycené rtuti v jednotlivých výstupních proudech, které vznikají při procesu spalování uhlí. Bilance je stanovena pro vybraný reálný elektrárenský blok spalující hnědé uhlí o jmenovitém tepelném příkonu větším než 300 MW_t s typickým uspořádáním jednotlivých zařízení.

Schéma bilancovaného elektrárenského bloku s klasickým uspořádáním včetně jednotlivých vstupů a výstupů, které budou vstupovat do bilance, je znázorněno na Obrázku č. 1.



Obrázek č. 1 Klasická konfigurace energetického zdroje včetně vstupních a výstupních proudů

Pro výpočet bilance je potřeba znát koncentrace rtuti v jednotlivých vstupních a výstupních tocích, ty jsou uvedeny v Tabulce č. 4. Modelově bylo pro výpočet uvažováno se spalováním 100 kg hnědého uhlí o známém složení. Zařízení během provozu zároveň plnilo stanovené emisní limity dle vyhlášky č. 415/2012.

Vzorek	Koncentrace Hg [mg/kg]
Uhlí	15,7
Struska	0
Popílek II. tah	0,01
Popílek z EO	0,25
Energosádrovec	0,2

Tabulka č. 4 Rozbory vzorků odebraných výstupních produktů

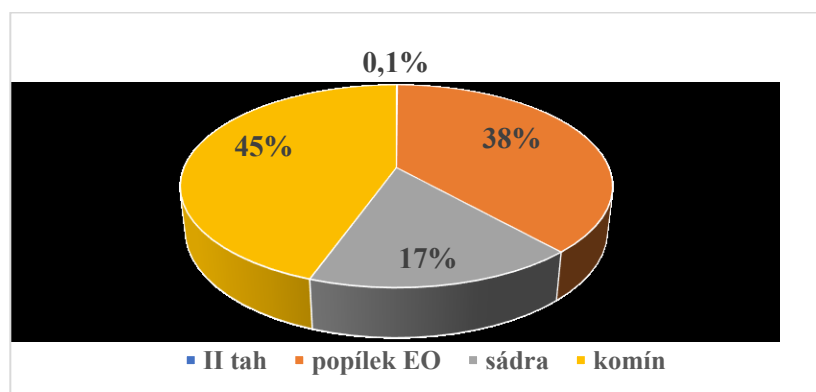
V Tabulce č. 5 jsou uvedeny výsledky bilance rtuti současného stavu energetického zdroje.

Složka	Hodnota [-]			
O ₂	33,69	[kg]	5,98	[%obj]
SO ₂	0,04	[kg]	120	[mg/Nm ³]
TZL	0,006	[kg]	15	[mg/Nm ³]
Hg	9,12	[mg]	17,77	[μg/Nm ³]

Tabulka č. 5 Složení skutečných suchých spalín vztažených na referenční obsah kyslíku

Z výsledků bilance vyplývá, že v současnosti zařízení překračuje hodnoty vypouštěných emisí rtuti. Legislativně je dle BAT hodnota emisí rtuti, pro velká spalovací zařízení o jmenovitém tepelném příkonu nad 300 MW_t spalující hnědé uhlí, stanovena na 7 μg/Nm³. Z bilance vychází, že při současném stavu je ze zařízení v suchých spalínách vypouštěno 17,77 μg/Nm³ rtuti.

Dělení rtuti v jednotlivých výstupních proudech je graficky znázorněno v Grafu č. 2.



Graf č. 2 Procentuální dělení rtuti v jednotlivých výstupních proudech

3.1 Vyhodnocení bilance

Pro dosažení emisních limitů dle BAT je třeba rtuť zachytit v jiném výstupním proudu než ve spalínách. V úvahu připadají dvě krajní varianty, jak dodržet stanovený emisní limit $7 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$, které budou dále rozebrány. První krajní varianta je zachytit rtuť v popílku z EO. Druhá krajní varianta je odvést rtuť v odsiřovacím zařízení ve vystupujícím energosádrovci. Pro uvažované varianty je znovu vypočtena bilance.

1. varianta - záchyt Hg v EO

Zařízení plní všechny emisní limity dle BAT včetně emisního limitu rtuti $7 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$. Uvažujeme, že obsah rtuti v energosádrovci zůstává na stejné hodnotě. Výsledky dělení Hg ve výstupních proudech varianty 1 je uvedeno v Tabulce č. 6.

Výstupní proud	Množství	Hg	
	[kg]	[mg]	[% hm]
druhý tah	1,506	0,0151	0,096
popílek z EO	24,09	10,3	65,24
energosádrovec	13,47	2,69	17,12
spaliny	534,69	2,76	17,54

Tabulka č. 6 Dělení rtuti Varianta 1 - záchyt Hg v EO

2. varianta - záchyt Hg v mokré odsíření

Zařízení plní všechny emisní limity dle BAT včetně emisního limitu rtuti $7 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$. Uvažujeme, že obsah rtuti v popílku z EO zůstává na stejné hodnotě. Výsledky dělení Hg ve výstupních proudech varianty 2 je uvedeno v Tabulce č. 7.

Výstupní proud	Množství	Hg	
	[kg]	[mg]	[% hm]
druhý tah	1,506	0,0151	0,096
popílek z EO	24,09	6,02	38,28
energosádrovec	13,47	6,93	44,08
spaliny	534,69	2,76	17,54

Tabulka č. 7 Dělení rtuti Varianta 2 - záchyt Hg v odsíření

V našem případě existují dvě potenciální možnosti, jak dodržet stanovené emisní limity rtuti. První je zachytit rtuť na popílku z elektro odlučovače a druhá varianta je zachytit rtuť v energosádrovci. To, zda je možné zvýšit koncentraci rtuti ve výstupních produktech z jednotlivých zařízení a do jaké míry, bude rozebráno dále v teoretické části.

4 Teoretická část

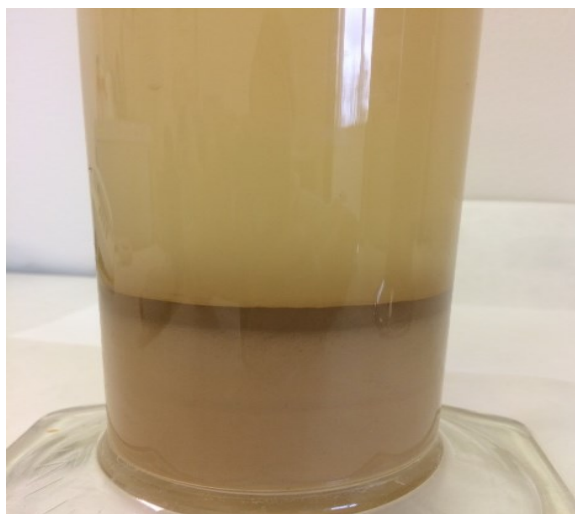
Předmětem teoretické části je objasnit možnost intenzifikace zachytu emisí rtuti v elektro odlučovači a mokřém odsíření spalin. V teoretické části byl podrobně rozepsán zachyt rtuti v EO a v mokřém odsíření spalin. Mokré odsíření spalin bylo na základě získaných informací a provedených analýz vybráno jako stěžejní zařízení pro intenzifikaci zachytu Hg.

4.1 Analýza sádrovcové suspenze

Sádrovcovou suspenzi z absorberu odsířovacího zařízení rozdělujeme na 3 frakce:

- Kapalinu (kapalnou fází)
- Světlý sádrovcový kal
- Tmavý popílkový kal

Tuhé frakce (světlý a tmavý sádrovcový kal) jsou na první pohled barevně odlišné a snadno od sebe oddělitelné. Zároveň se liší i množství jednotlivých frakcí. Z velké části je suspenze tvořena kapalinou, zbytek je tvořen tmavým popílkovým kalem a světlým sádrovcovým kalem. Viz Obrázek č. 2. Analýzou bylo zjištěno, že se jedná o následující rozdělení jednotlivých frakcí, viz Tabulka č. 8.



Obrázek č. 2 Odebraný vzorek sádrovcové suspenze po sedimentaci

Frakce	[% _{hm}]
Kapalina	80,1
Tmavý popílkový kal (sušina)	2,99
Světlý sádrovcový kal (sušina)	16,9

Tabulka č. 8 Rozdělení jednotlivých frakcí sádrovcové suspenze

Rozložení rtuti v jednotlivých frakcích sádrovcové suspenze, získaných z laboratorních rozborů, je uvedeno v Tabulce č. 9.

Frakce	Hodnota [mg]	Hodnota [%]
Kapalina	0,0226	0,9
Tmavý popílkový kal	1,927	87,35
Světlý sádrovcový kal	0,28	11,75

Tabulka č. 9 Rozložení rtuti v jednotlivých frakcích sádrovcové suspenze

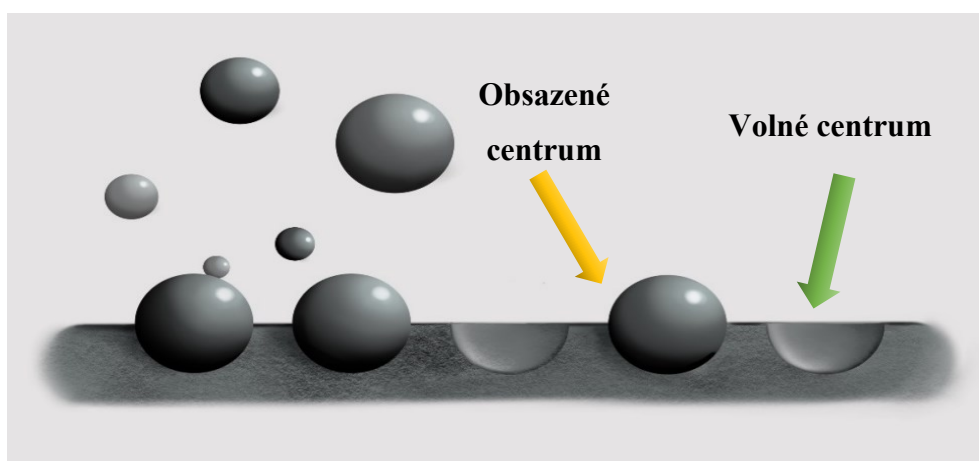
Z výsledků analýz vyplývá, že největší část rtuti je obsažena v tmavém popílkovém kalu. Tmavý popílkový kal obsahuje v tomto případě 87 % z celkového množství rtuti obsažené v odebraném vzorku sádrovcové suspenze. Zbytek rtuti je v kapalině a světlém sádrovcovém kalu. Ve světlém sádrovcovém kalu se nachází nejmenší koncentrace rtuti.

Otázkou je kolik rtuti jsme ještě schopni na daném tmavém popílkovém kalu v sádrovcové suspenzi zachytit. Chceme-li zajistit, aby se zvýšila koncentrace Hg právě na popílku, musíme vědět, jestli je popílek schopný na sebe navázat ještě nějakou Hg. Potřebujeme tedy určit maximální sorpční kapacitu popílku.

K tomu poslouží teoretické znalosti adsorpce a Langmuirův model adsorpce.

4.2 Langmuirův model adsorpce Hg na povrchu popílku v kapalině

Předpokladem Langmuirova modelu je, že se na popílku nacházejí specifická místa, tzv. aktivní centra, která jsou schopna adsorbovat rtuť. Některá aktivní centra mohou být již rtutí obsazeny [OC] a některá jsou stále volná [VC] a mohou na sebe rtuť vázat. To je pro představu znázorněno na Obrázku č. 3. Suma obsazených a volných center jsou všechna aktivní centra [TC], která se nacházejí na popílku a jsou schopna adsorbovat rtuť.



Obrázek č. 3 Aktivní centra na popílku

Hodnota [TC] je pak maximální množství rtuti, které lze adsorbovat na popílku ($H_{g,p,max}$).

Parametry Langmuirovy rovnice a Langmuirovu adsorpční izotermu, získáme pouze experimentálně.

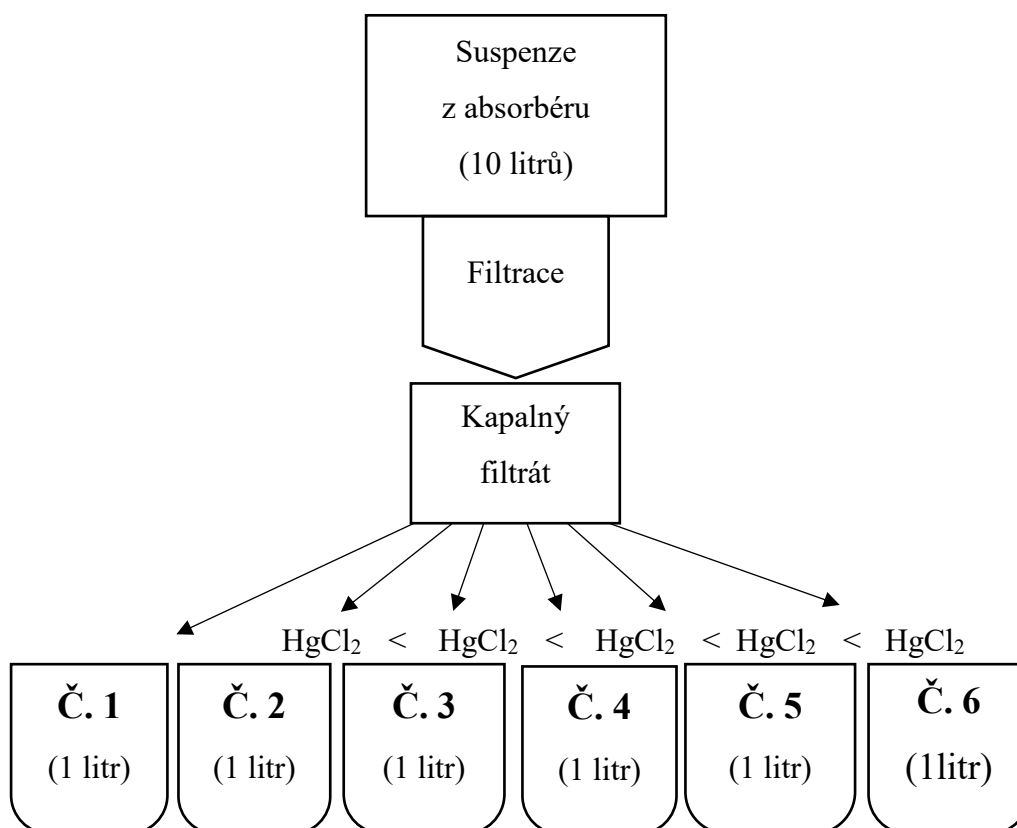
5 Experimentální část

Pro provedení experimentální části je zapotřebí kapalina, kterou získáme ze sádrovcové suspenze absorbéru odsiřovacího zařízení a popílek z jednotlivých sekcí EO.

Cíleně budeme navyšovat koncentraci rtuti v kapalině $\text{Hg}^{(l)}$ a přidávat do ní popílek. Následně budeme sledovat změnu koncentrace rtuti na popílku Hg_p .

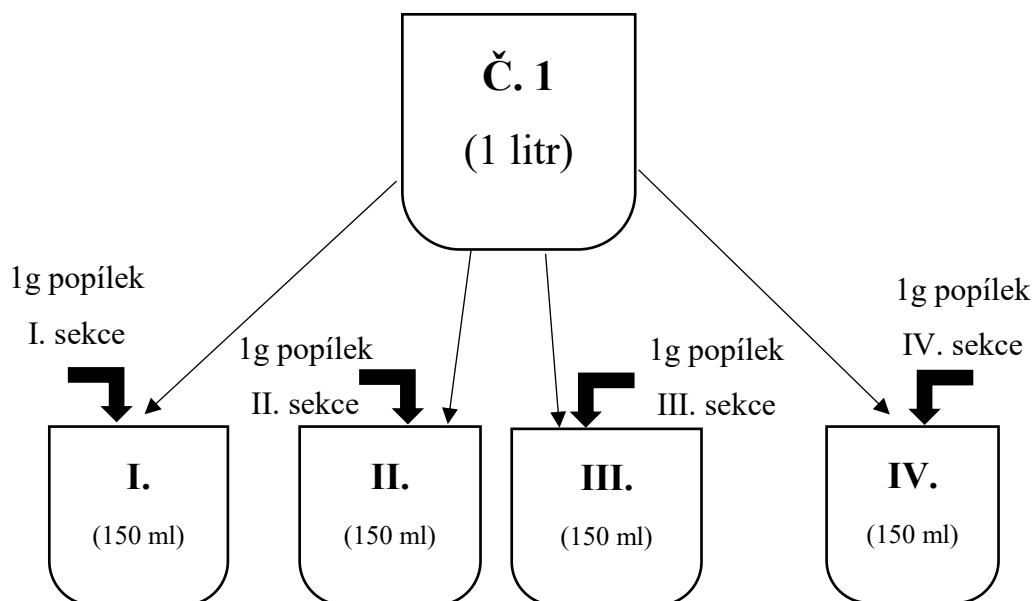
Pro zvýšení koncentrace rtuti v kapalině bude přidáván chlorid rtuťnatý (HgCl_2), který je vodou rozpustný. Zároveň je HgCl_2 nejběžnější oxidovanou formou rtuti, která je přítomna ve spalínách vzniklých při spalování uhlí.

Postup provedení experimentu je znázorněn na Obrázku č. 4 a Obrázku č. 5. V první fázi byla přefiltrována kapalina a rozdělena po 1 litru do vzorkovnic č. 1 až č. 6. Následně byl přidán chlorid rtuťnatý.



Obrázek č. 4 Příprava kapalných vzorků

Dále byl do připravených vzorků přidáván popílek z jednotlivých sekcí. Postup je znázorněn na Obrázku č. 5.



Obrázek č. 5 Přidávání popílků z jednotlivých sekcí EO do filtrátu Č. 1

Vzorky byly takto ponechány 24 hodin, aby bylo zaručeno, že se ustaví rovnovážný stav mezi adsorpcí a desorpcí rtuti na popílků. Po uplynutí této doby byly filtrací odděleny popílků od kapaliny. Popílek byl proplachován destilovanou vodou, aby zde neulpěla kapalina, která by mohla ovlivnit výsledky.

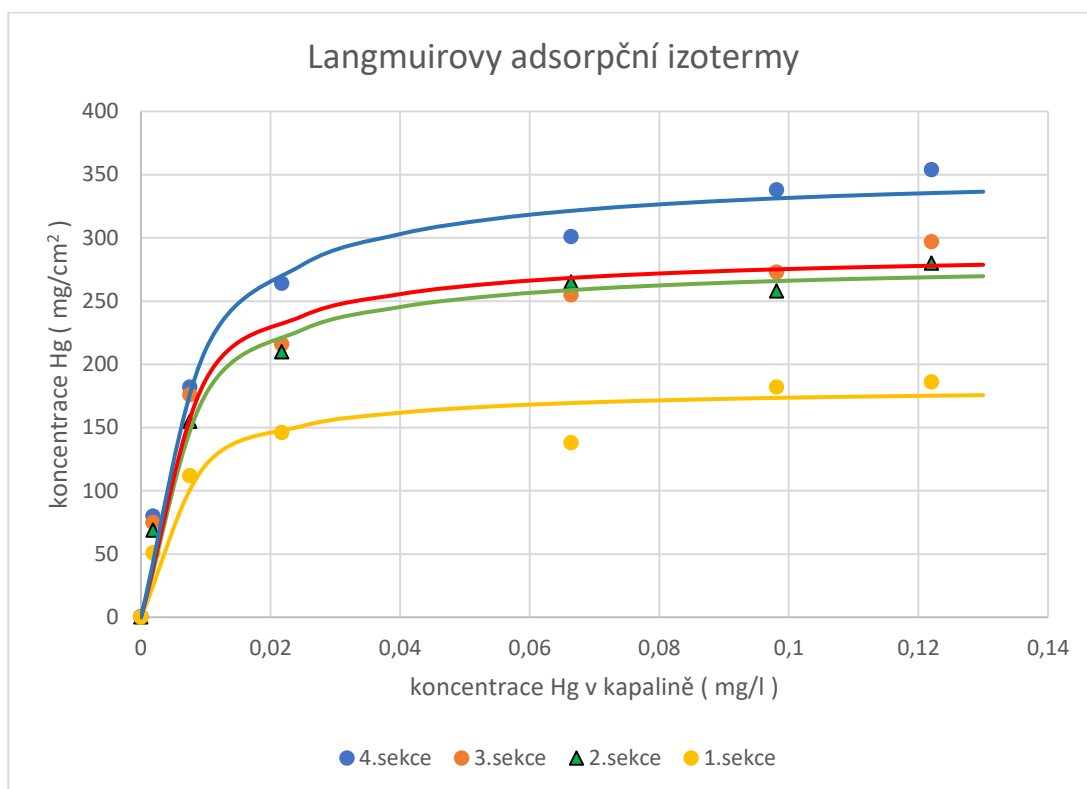
Získaný popílek byl následně sušen do konstantní hmotnosti při teplotě 60°C. Po vysušení byla stanovována koncentrace rtuti na popílků, a to ručním analyzátozem, využívající principu rentgenové fluorescenční spektrometrie (XRF).

Všechny experimentálně získané hodnoty koncentrace rtuti v jednotlivých vzorcích, jak kapalného filtrátu, tak i popílků z příslušných sekcí EO, jsou uvedeny v Tabulce č. 11.

Kapalina	Popílků			
Hg ^(l)	I. sekce EO	II. sekce EO	III. sekce EO	IV. sekce EO
	Hg _p	Hg _p	Hg _p	Hg _p
[mg /l]	[mg/cm ²]	[mg/cm ²]	[mg/cm ²]	[mg/cm ²]
0	0,0864	0,286	0,344	0,5071
0,00188	51	69	75	80
0,00753	112	155	176	182
0,0217	146	210	216	264
0,0664	138	265	255	301
0,0981	182	258	273	338
0,122	186	280	297	354

Tabulka č. 10 Získané hodnoty koncentrací rtuti v jednotlivých vzorcích filtrátu a popílků

Hodnoty z Tabulky č. 9 jsou použity k sestavení Langmuirovy adsorpční izotermy, k určení rovnovážné konstanty K a hodnoty maximální koncentrace rtuti na popílku $Hg_{p,max}$.



Graf č. 3 Langmuirovy adsorpční izotermy popílků z 1. – 4. sekce EO

Dále byly získány hodnoty rovnovážné konstanty K a maximální koncentrace rtuti na popílku $Hg_{p,max}$, ty jsou uvedeny v Tabulce č. 12. Pro snadné porovnání s bilančními výpočty byla maximální koncentrace rtuti přepočtená z koncentrací měřené metodou XRF na obvyklé koncentrace.

Sekce EO	K	$Hg_{p,max}$	
		[mg/cm ²]	[mg/kg _{suš}]
I. sekce	193,3	182,6	0,309
II. sekce	166,7	282,1	1,169
III. sekce	182,8	290,4	1,332
IV. sekce	148,7	353,9	2,243

Tabulka č. 11 Hodnoty rovnovážné konstanty K a max. koncentrace $Hg_{p,max}$

Z výsledků uvedených v Tabulce č. 11 lze konstatovat, že největší koncentraci rtuti jsme schopni dosáhnout na popílku ze IV. sekce (2,24 ppm) a nejmenší na popílku z I. sekce (0,31 ppm).

6 Výsledky a diskuze

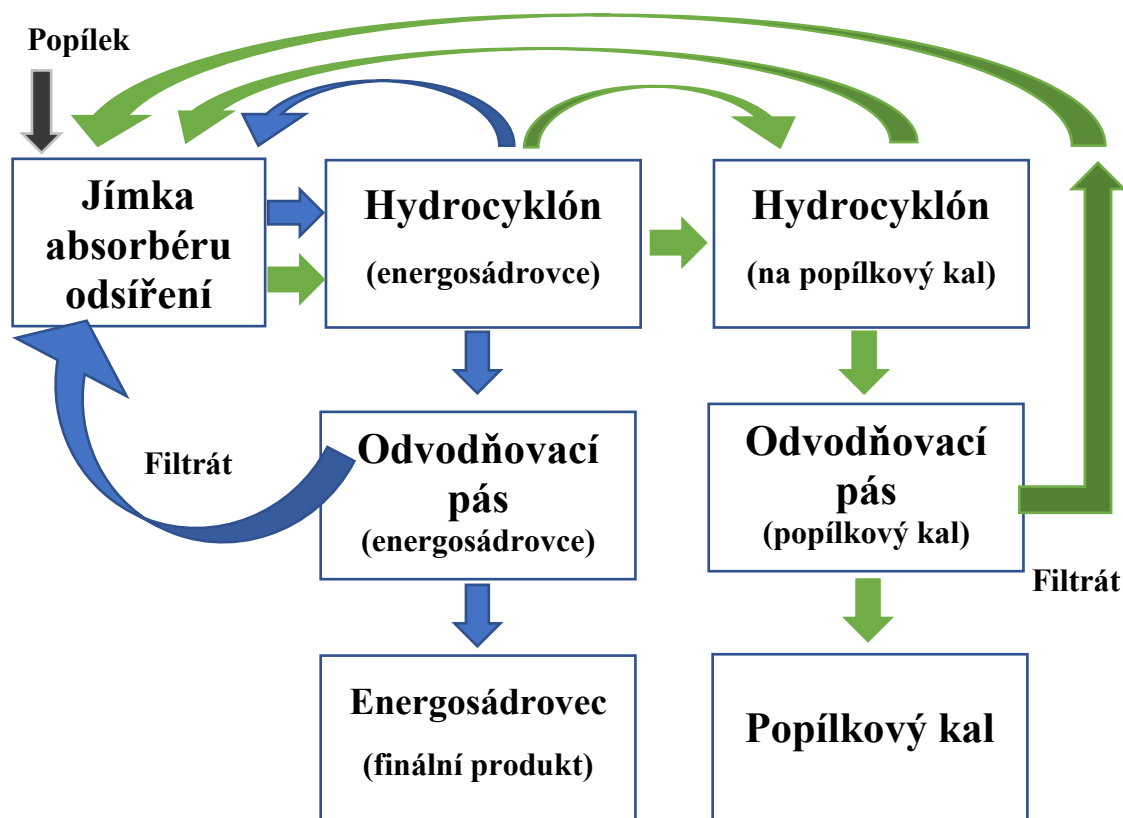
Popílek z elektro odlučovače funguje v určité míře jako sorbent rtuti. Zvýšení sorpčních vlastností popílku změnou teploty spalin nebo podmínkami v elektro odlučovači je z hlediska provozně technického obtížně realizovatelné. Navíc je rychlost adsorpce rtuti v plynném prostředí na povrch popílku malá. Tato rychlost se obvykle vyjadřuje jako součin rychlostní konstanty, koncentrace rtuti ve spalinách a hnací síly. Tato hnací síla je vyjádřena rozdílem koncentrace maximální a okamžité. A právě změnou hnací síly lze výrazně změnit rychlost adsorpce rtuti. V praxi to znamená zvětšit maximální koncentraci Hg na povrchu sorbentu. Proto se často hledá modifikovaný sorbent (impregnační popílek) nebo zcela jiný druh sorbentu (modifikované aktivní uhlí, zeolity apod.).

Sorpční vlastnosti popílku se však několikanásobně zvýší, pokud jej dáme do kapalného prostředí. Toto kapalně prostředí nám poskytuje sádrovcová suspenze v absorbéru odsířovacího zařízení. Rychlost adsorpce v kapalině se zvýší především tím, že se zvýší koncentrace rtuti v kapalině.

Z výsledků experimentální části vyplývá, že nejvyšší koncentrace rtuti jsme schopni dosáhnout u popílku ze čtvrté sekce a to v případě, že bude v kapalině obsaženo dostatečné množství oxidované formy rtuti, tedy HgCl_2 , která je rozpustná ve vodním prostředí. V první řadě je tedy třeba řešit oxidaci rtuti ještě před samotným odsířovacím zařízením. Oxidaci elementární formy rtuti lze zvýšit přidáváním sorbentů do kotle či spalin nebo použitím katalyzátoru. S výhodou pak můžeme použít popílek jako dostupný a relativně levný sorbent. Popílek ze čtvrté sekce se v daném případě jeví jako vhodný sorbent. Vypnutí poslední (čtvrté) sekce EO by mohlo být vhodným řešením, jak zajistit přísun popílku do absorbéru odsířovacího zařízení.

Zvýšíme-li koncentraci rtuti na popílku v absorbéru odsířovacího zařízení, jsme pak schopni tento popílek odvést společně s finálním produktem energosádrovcem. Dochází však ke kontaminaci a znehodnocení energosádrovce rtutí, což není žádoucí. Snižování emisí rtuti ze spalin v procesu mokrého odsíření spalin by mělo být kombinováno s produkcí energosádrovce s nízkým obsahem Hg.

Navrhovaným řešením je tento nasycený popílek (sorbent) rtutí odvést z absorbéru odsířovacího zařízení, jak je znázorněno na Obrázku č. 6.



Obrázek č. 6 Schéma navrhovaného řešení separace tmavého popílkového kalu

Navrhované řešení je znázorněno zelenými šipkami. Jedná se o využití dalšího hydrocyklónu, který by byl zařazen za stávající hydrocyklón energósádrovce. Přidaný hydrocyklón by separoval popílkový kal, zabránil jeho navracení do absorbéru odsířovacího zařízení a tím by se snížila kontaminace finálního produktu energósádrovce.

Za přidaným hydrocyklónem by byl obdobně řazen odvodňovací pás jako pro energósádrovec. Filtrát z odvodněného popílkového kalu by se rovněž vracel zpět do absorbéru odsíření.

Zároveň by mohl být do jímky absorbéru dodatečně přidáván popílek ze čtvrté sekce EO, který by plnil funkci sorbentu (šedá šipka) a intenzifikoval záchyt emisí rtuti.

Nakládání s odvodněným popílkovým kalem by mohlo být následující. Tmavý popílkový kal odvedený z hydrocyklónu bude obsahovat vyšší podíl rtuti než například popílek z EO nebo struska odváděná z kotle, kde je koncentrace rtuti téměř nulová. Vzhledem k tomu, že limity obsahu rtuti pro ukládání na složiště splňuje v současné době, jak struska, tak i popílek, bude vhodné zavést odloučený popílkový kal do proudu strusky vystupující ze spodní části kotle. Ideální bude provést mísení na dopravní cestě mezi chladicími šneky a struskovým pásem odvádějícím strusku do struskové věže.

7 Závěr

Společným jmenovatelem snižování emisí rtuti ze spalin, vzniklých při spalování uhlí v podmínkách velkých spalovacích zařízení, je adsorpce a její vhodná aplikace. Doporučovanými sorbenty jsou v současné době např. různě impregnovaná aktivní uhlí nebo zeolity. Jistou modifikací sorpce je použití srážecích reakcí či přidavek flokulantů do absorbéru mokrého odsíření spalin.

K docílení požadovaných emisních limitů je vždy třeba odvést rtuť jinou cestou než spalinami komínem. Pro velká spalovací zařízení s klasickou konfigurací (kotel, elektrostatický odlučovač, mokré odsíření) je tou cestou popílek z elektrostatického odlučovače (EO) a/nebo energosádrovec z mokrého odsíření spalin.

Mokré odsíření spalin je z hlediska zvýšení zachytu rtuti vhodnější než elektrostatický odlučovač. Adsorpce rtuti je v sádrovcové suspenzi několikanásobně vyšší než v plynném prostředí (spalinách). Zároveň pokud dosáhneme zvýšení oxidované formy rtuti na vstupu do odsíření, zvýší se sorpční vlastnosti sádrovcové suspenze v absorbéru odsíření. V sádrovcové suspenzi je totiž obsažen i popílkový kal tvořený nezachyceným popílkem z EO. Ten funguje v určité míře jako sorbent a se zvyšující se koncentrací oxidované formy rtuti v suspenzi se zvyšují jeho sorpční vlastnosti. Nejpriznivějších sorpčních vlastností rtuti v kapalině suspenze dosahuje popílek z poslední komory elektrostatického odlučovače. Dávkováním popílku z poslední komory elektrostatického odlučovače do absorbéru mokrého odsíření by se mohlo využít jeho sorpčních vlastností. Nasycením popílku (popílkového kalu) rtutí by se zvýšil zachyt rtuti v odsiřovacím zařízení.

Popílkový kal se v současnosti odvádí společně s energosádrovcem. V případě, zvyšování koncentrace rtuti v popílkovém kalu by mohlo dojít ke znehodnocení a kontaminaci finálního produktu energosádrovce. Proto je třeba zajistit separaci nasyceného popílkového kalu z odsiřovacího procesu. Separaci popílkového kalu lze napojit za stávajícími hydrocyklóny energosádrovce. Způsob separace kalu je možné vyřešit dalším hydrocyklónem a filtrací (filtračním pásem) obdobně jako je tomu u energosádrovce.

7.1 Přínos pro vědní obor a pro praxi

Trvalé snižování emisí je celosvětovým trendem a základním úkolem pro provozovatele všech energetických zařízení, které využívají jakékoli palivo. Snižování emisí rtuti je specifickým a základním úkolem pro splnění podmínek dalšího provozu velkých spalovacích zařízení, bez kterých se světová energetika, nemůže v blízkém časovém horizontu obejít.

Vypouštění emise rtuti nelze omezit pouze na příslušné země nebo kontinenty. Setrvání emisí rtuti je v atmosféře natolik dlouhé, že nezáleží na místě vzniku a ovlivňuje všechny obyvatele planety. Z těchto důvodů je vhodné věnovat zvýšené úsilí, jak z praktického tak i výzkumného hlediska, ke snížení emisí rtuti v celosvětovém měřítku a především v podmínkách velkých spalovacích zařízení spalující uhlí. Ty patří mezi významné zdroje emisí rtuti.

Investiční náklady na záchyt emisí rtuti z velkých spalovacích zařízení jsou v současné době dosti významné a hledání investičně a provozně přijatelné varianty snížení emisí Hg je významné pro provozovatele daných zařízení.

Přínos pro vědní obor lze spatřovat zejména ve výzkumu a rozšíření znalostí v oblasti snižování emisí Hg. Výsledky dosažených prací budou mít obecnou platnost a mohou významným způsobem přispět k dosažení nízkoemisních technologií.

Disertační práce je veřejně přístupná a určitě se najdou zájemci, kteří využijí laboratorní výsledky a převedou je do poloprovozní podoby a ověří je dlouhodobým provozem. Předpokládá se, že tato práce bude dále pokračovat na půdě VŠB – TUO.

Laboratorní testy odebraných vzorků a měření prováděná na různých energetických zdrojích budou pokračovat i v dalším období. V současné době nezávisle na sobě probíhá několik větších měření na elektrárnách v rámci České republiky. Cílem je nalézt optimální cesty pro metody snižování emisí Hg.

Navržený způsob intenzifikace zachytu Hg v disertační práci je technicky a ekonomicky velmi zajímavý. Pro snižování emisí rtuti se využívá popílek, jakožto materiál, který se vyskytuje na každé elektrárně v dostatečném množství.

7.2 Doporučení pro další výzkum

V laboratorních testech bude vhodné nadále pokračovat pro různé druhy uhlí a ověřit navrhovanou metodu pro jiné velké spalovací zařízení. Následně bude vhodné vybudovat poloprovozní zařízení, které bude dlouhodobě ověřovat vliv navržené metody na snížení emisí rtuti. Současně by měl být sledován také vliv na chemické složení sádrovcové suspenze v absorberu odsiřovacího zařízení, vliv na účinnost odsíření v závislosti na chemické změně suspenze a vliv na celkovou bilanci zachytu rtuti ve vazbě na ekonomii provozu.

Literatura

- [1] Global Mercury Assessment 2002. Geneva: United Nations Environment Programme
- [2] NAVRÁTIL, Tomáš a Jan ROHOVEC. Rtut' v životním prostředí: Výzkumný program: Rozmanitost života a zdraví ekosystémů. Praha: Academia. Dostupné také z: <http://www.academia.cz/uploads/media/preview/0001/04/df0920e8697e1635b50c3944ae19c94bdad4611b.pdf>
- [3] Global Mercury assessment 2013: Sources, Emissions, Releases and environmental Transport. Geneva: United Nations Environment Programme, 2013.
- [4] Global Mercury Assessment: 2018 [online]. Switzerland: UN Environment Programme, 2019 [cit. 2019-07-01]. ISBN 978-92-807-3744-8. Dostupné z: <https://www.unenvironment.org/resources/publication/global-mercury-assessment-2018>
- [5] Minamata Disease. *Boston University* [online]. Boston University, 2019 [cit. 2019-03-29]. Dostupné
- [6] VÁVROVÁ, Zuzana. Návrh zkušebního zařízení pro výzkum emisí rtuti ze spalování uhlí. Ostrava, 2015. Diplomová práce. VŠB - Technická univerzita Ostrava, Fakulta strojní. Vedoucí práce Bohumír Čech.
- [7] UNEP CHEMICALS BRANCH. The Global Atmospheric Mercury Assessment: Sources, Emissions and Transport 2008. Geneva: United Nations Environment Program, 2008, 42 s. Dostupné také z: <https://pdfs.semanticscholar.org/8b2c/b4a0e6d314239a1085698349646333f250d7.pdf>
- [8] STACH, Martin, Zdeněk KLIKA a Lucie BARTOŇOVÁ. Distribuce a zachytávání rtuti při spalování pevných paliv. In: *Sborník vědeckých prací Vysoké školy báňské-Technické univerzity Ostrava: Řada*
- [9] ZHAO, Shilin, Deepak PUDASAINEE, Yufeng DUAN, Rajender GUPTA, Meng LIU a Jianhong LU. A review on mercury in coal combustion process: Content and occurrence forms in coal, transformation, sampling methods, emission and control technologies. *Progress in Energy and Combustion Science* [online]. 2019, 11.3.2019, 73, 26-64 [cit. 2020-03-25]. DOI: 10.1016/j.pecs.2019.02.001. ISSN 03601285. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360128518301308>
- [10] GADGIL, Mandar. 20 Years of Mercury Re-emission - What Do We Know?: Technical report. Barbeton Ohio, U.S.A: Babcock & Wilcox, 2016
- [11] LECOMTE, Thierry, José Félix FERRERÍA DE LA FUENTE, Frederik NEUWAHL, et al. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Large Combustion Plants: Industrial Emissions Directive 2010/75/EU Integrated Pollution Prevention and control [online]. EUR 28836 EN. Luxembourg: Publications Office of The European Union, 2017 [cit. 2020-04-09]. DOI: 10.2760/949. ISBN 978-92-79-74303-0. Dostupné z: https://eippcb.jrc.ec.europa.eu/sites/default/files/2019-11/JRC_107769_LCPBref_2017.pdf

[12] Podklady akreditovaného pracoviště pro provoz a diagnostiku tepelně-energetických zařízení

[13] EVROPSKÁ KOMISE. Prováděcí rozhodnutí Komise (EU) ze dne 31. Července 2017, které stanoví závěry o nejlepších dostupných technikách (BAT) podle směrnice Evropského parlamentu a Rady 2010/75/EU pro velká spalovací zařízení (oznámeno pod číslem C(2017/5225). In: Úřední věstník Evropské unie. 2017, s. L212/1-L212/82. ISSN 1977-0626. Dostupné z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/?qid=1584897217988&uri=CELEX:32017D1442>

Osobní údaje		
<i>Adresa</i>	Požární 59/3, Ostrava – Heřmanice, 713 00	
<i>E-mail</i>	zuzana.vavrova@vsb.cz	
<i>Telefon</i>	+420 736 138 174	
<i>Datum narození</i>	12/9/1990	
Pracovní zkušenosti		
<i>Období</i>	2015- současnost	
<i>Povolání nebo vykonávaná funkce</i>	VŠB-Technická univerzita Ostrava, Centrum ENET junior researcher	
Vzdělání		
<i>Období</i>	2010–2015	
<i>Dosažená kvalifikace</i>	Vysokoškolské – navazující magisterský studijní program (Ing.)	
<i>Název a typ organizace, která poskytla vzdělání</i>	VŠB – Technická univerzita Ostrava, Fakulta strojní, Katedra energetiky Název diplomové práce: Návrh zkušebního zařízení pro výzkum emisí rtuti ze spalování uhlí.	
<i>Období</i>	2004–2010	
<i>Dosažená kvalifikace</i>	Středoškolské vzdělání zakončené maturitní zkouškou	
<i>Název a typ organizace, která poskytla vzdělání</i>	Gymnázium Jana Šabršuly, Orlová	
Doplňující informace		
Počítačové znalosti a dovednosti: Microsoft Office (Word, Excel, PowerPoint), EES Engineering Equation Solver, Autodesk (Inventor, AutoCAD), Procereate, Vectornator Angličtina – pokročilý Francouzština - začátečník Řidičský průkaz – skupina B		
Absolvované stáže		
4/2014 – 12/2014	ArcelorMittal Ostrava, Aglomerace Útvar trvalého zlepšování	

Ing. Zuzana Vávrová

Personal data		
<i>Address</i>	Požární 59/3, Ostrava – Heřmanice, 713 00	
<i>E-mail</i>	zuzana.vavrova@vsb.cz	
<i>Phonen</i>	+420 736 138 174	
<i>Date of birth</i>	12/9/1990	
Work experience		
<i>Period</i>	2015- present	
<i>Occupation or position held</i>	VSB - Technical University of Ostrava, Centre ENET junior researcher	
Education		
<i>Period</i>	2010–2015	
<i>Qualification achieved</i>	Master of Science	
<i>Name of educational organization</i>	VSB – TU of Ostrava, Faculty of Mechanical Engineering, Department of Power Engineering, Title of the thesis: Design of Treatment Facility fot Research of Mercury Emission from Coal Combustion	
<i>Period</i>	2004–2010	
<i>Qualification achieved</i>	Secondary education with graduation exam	
<i>Name of educational organization</i>	Jan Šabršula Grammar School, Orlová	
Additional information		
Computer skills and competences: Microsoft Office (Word, Excel, PowerPoint), EES Engineering Equation Solver, Autodesk (Inventor, AutoCAD), Procreate, Vectornator English – intermediate French - basic Driving licence – group B		
Internships		
4/2014 – 12/2014	ArcelorMittal Ostrava, Sinter Plant Continuous Improvement Department	